

Reference 2



(2,000円)

(2) 特許願 (特許法第36条ただし書)
の規定による特許出願
昭和47年11月2日

特許長官 三宅 伸夫 殿

1. 発明の名称
スイセイセラフィックダイソーカイブ
水性接着剤組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者
クラレ・レ・カズ
金沢市西津1660
大原 治 (ほか2名)

4. 特許出願人
金沢市西津1621番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙石 裕
(5747) (東京連絡先)
株式会社 クラレ 東京支社社長付
電話東京03(272)0311(代表)

5. 代理人
大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル
株式会社 クラレ 内
電話大阪06(346)1351(代表)
中島本多 堅
(東京連絡先)
株式会社 クラレ 東京支社社長付
電話東京03(272)0311(代表)



(19) 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-93446
⑫公開日 昭49.(1974)9.5
⑬特願昭 47-110045
⑭出願日 昭47.(1972)11.2
審査請求 未請求 (全10頁)

序内整理番号	日本分類
2102 48	246B51
6524 21	28 D1
7202 48	25(D)C151
7311 45	266K211

BEST AVAILABLE COPY

化、反応により耐水性を有する接着剤組成物を形成するので、主として耐水性を要求される用途にその耐水性の要求度に応じて樹脂の種類を使いわけている。しかしこれらの熱硬化型樹脂系接着剤は本質的に次のような欠点をもつている。

欠点の第1はホルマリン臭があることである。ホルマリン型熱硬化性樹脂は多量の未反応のホルマリンを含んでおり、自由に大気中にホルマリンを逃散しているので作業環境は極めて悪い。これら熱硬化型接着剤を使用した合板等の木工製品は保管中または使用中に少量のホルマリンを放出するので建築材料および家具用等では人目に付するその影響が無視できなくなっている。欠点の第2は接着力の経時変化(老化)が大きいことであり、8ヶ月後には接着力が90%になるといわれている。欠点の第3は初期接着力が小さくホットプレス等次の接着完成工程に送るのに必要な最低仮固着力を得るまでの圧縮時間に長時間を要し、そのために合板化の障害になつていることである。欠点の第4は接着剤組成物の粘度が小さく、フロー・

明細書

1. 発明の名称
水性接着剤組成物
2. 特許請求の範囲
 1. カルボキシル基を有する重合体、水溶性高分子および分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物とよりなる水性接着剤組成物、
 2. カルボキシル基を有する重合体、水溶性高分子、分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物および水性ラテックスとよりなる水性接着剤組成物。
3. 発明の詳細を説明

本発明は水性接着剤組成物に関するものであり、とくに耐水性を要求される分野の木材用接着剤組成物として好適なものである。

従来、木材用接着剤としてはホルマリンと尿素、メタミン、フェノールとのそれそれ単独または共結合の水溶性初期組合物が広く使用されている。これらの熱硬化型樹脂よりなる木材用接着剤組成物は、木材に対する接着力が大きく、さらに熱硬

コーナーやカーテン・コーナー等の邊工場に用いられたいことである。そのため合板の製造の場合は簡便化、省力化の工程への移行が妨げられている。欠点の第5は接着時に加熱する必要があることである。接着時に加熱することは接着剤中の水分を飛ばすこと以外に樹脂の結合硬化を促進させるという意味をもつてあり、加熱接着工程を省略すると接着力が発現できない。欠点の第6は木材の含水率により接着力が大きく影響されるのであらかじめ木材を乾燥させて、10%前後の含水率にしておかなければならぬことである。

本発明者らは、従来のホルマリン型熱硬化性樹脂のもつている長所を保持し、欠点を一挙に解消するとともに安価であることを目標にして木材用接着剤の研究を行なつた結果、カルボキシル基を含む化合物と水溶性高分子およびエポキシ基を分子中に2個以上含む化合物とよりかかる組成物またはこれに水溶性テックスを配合してなる組成物がこれらの条件を満たす接着剤であることを見出した。本発明によれば高密度の常態接着力および耐

水解槽力をもつ接着剤組成物が得られることを見い出し、本発明を完成した。

本発明の組成物を構成する成分について、次に詳細に説明する。

カルボキシル基を含む化合物とはカルボキシル基をもつ化合物および水あるいはアルカリ性化合物との反応によりカルボン酸あるいはカルボン酸塩を生ずる官能基をもつ以下のようなものをする。川アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、およびそのモノエステル、フマル酸、およびそのモノエステル、マレイン酸およびそのモノエステル、シトロコン酸およびそのモノエステル、メサコン酸およびそのモノエステルなどの1または1以上のカルボキシル基を含む化合物はよりかる樹脂化合物およびこれら樹脂化合物とこれらの樹脂化合物と共重合しがる不饱和樹脂体たとえばステレン、スマレン誘導体、アルケン酸、シクロヘキセン、ビニルハライド、飽和カルボン酸のビニルおよびアリルエステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステルよりなる樹脂化合物および他の共重合しがる不饱和樹脂体、との2元または多元共重合体およびその加水分解またはアルカリ処理。

およびアリルアクリルエーテル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステルとの2元または多元共重合体。

(2) 加水分解またはアルカリ処理することによりカルボキシル基に変換できる官能基を含む樹脂体、たとえば無水マレイン酸、無水シトロコン酸、無水イタコン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステルよりなる樹脂化合物および他の共重合しがる不饱和樹脂体、との2元または多元共重合体およびその加水分解またはアルカリ処理。

(3) 反応性の官能基を側鎖にもつ高分子にエチル化、エーテル化、アセタール化などの反応によりカルボキシル基を導入した樹脂体、たとえば酢酸エチル化ポリビニルアルコール、グリコール酸エーテル化ポリビニルアルコール、グリオキザル酸アセタール化ポリビニルアルコール、カルボキ

シメチルセルロースなど。

これらのカルボキシル基を含む樹脂体のかたで好ましいものは次のとおりである。

ステレン、増化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、アクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルのうちの1種以上の樹脂体とマクリル酸およびメタアクリル酸のうちの1種以上の樹脂体との共重合体、ステレン、増化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アルケン酸およびメチルビニルエーテルのうちの1種以上の樹脂体と無水マレイン酸、マクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルのうちの1種以上の樹脂体との共重合体、マクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルのうちの1種以上の樹脂体と無水マレイン酸、マクリルアミドおよびアクリロニトリルのうちの1種以上の樹脂体との共重合体である。

このなかでとくに好ましいものはステレン-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル-

無水マレイン酸共重合体、エーラーフィン-不飽和セノまたはジカルボン酸またはその無水物共重合体である。さらにこのなかでもとくにエーラーフィン-無水マレイン酸共重合体が好ましい。これらのカルボキシル基を含む重合体は使用に際しては単独で用いてもよいし、2種以上複合して用いてもよい。これらのカルボキシル基を含む重合体のうち水に容易に溶解するものは水のみを溶媒として用いることができるが、水に容易に溶けないかあるいは不溶のものは堿基性物質を含む水に溶かして使用する。

重合体中の必要なカルボキシル基の量には水または塩基性物質を含む水に溶解するため、および最終接觸組成物の性能、とくに耐水溶解力がその用途に十分適合するために下限値が存在する。しかし重合体の化学的および物理的構造、使用される用途によりその下限値は異なつておき、一概に規定するわけにはいかないが、カルボキシル基を開鎖につづける骨格単位が重合体中に最低1.0重量%存在することが必要である。とくに1.0~

体またはこれらの共聚合体とアルコールとの反応物を意味し、ことに用いる α -オレフィンとは直鎖状または分岐状の炭素数2~8好ましくは2~6を有するもので、たとえば、エチレン、プロピレン、 α -ブテン、イソブチレン、ローベンテン、イソブレン、2-メチル-1-ブテン、ローヘキセン、2-メチル-1-ベンゼン、3-メチル-1-ベンゼン、4-メチル-1-ベンゼン、2-エチル-1-ブテン、1,3-ベンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチル-1,3-ベンタジエン、2,5-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、2-メチル-1,3-ヘキサジエン、1,5-オクタジエン、シクロヘキセンなどである。このなかでとくにイソブチレンが好ましい。またことでイソブチレンまたはイソブチレンを含むリターンR-ヨウをも意味する。またこれらのオレフィンは過剰で用いてもよいし、2倍以上用いてもよい。マレイン酸モノまたはジエステルまたはマレイン酸モノまたはジアルキルエステル、マレイン酸モノまたはジアリルエステル、マレイン

100重量%、好みしくは30~85重量%である。

これらの重合体の重合度は接着力が必要十分に発現できるために最低値が存在し、それは100程度である。

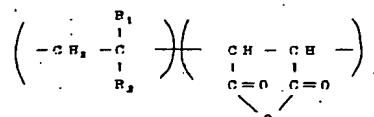
これらの重合体を水に溶解する際、必ずこれら
の堿基性物質として苛性カリ、苛性ソーダなどの
苛性アルカリ、炭酸アルカリ、炭酸マンセニウム、
マンセニヤ有機アミン、醋酸アルカリ、醋酸マン
セニウムなどがある。これらは单独で用いてもよ
いし、2種以上併用してもよい。

本発明においては前記重合体のなかでよくヒコーオレフィン-無水マレイン酸共重合体が好ましいので、この重合体について次に詳細に説明する。

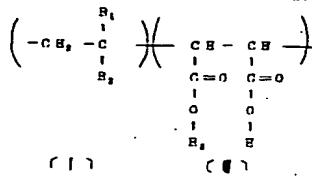
ここで、 α -オレフィンと無水マレイン酸共重合体とは α -オレフィンと無水マレイン酸共重合体、 α -オレフィンとマレイン酸モノエステルとの共重合体は、 α -オレフィンと無水マレイン酸およびマレイン酸モノまたはジエステルとの3元共重合体、あるいは α -オレフィンとマレイン酸モノエステルとマレイン酸ジエステルとの3元重合

モノまたはジマラルキルエステル、マレイン酸モノまたはジシクロエステルおよびマレイン酸モノまたはジシクロアルキルエステルであり、これらのマレキル基、アリル基、アラルキル基、シクロ基、シクロアルキル基中の炭素数は1～8である。また既共合せたマルコールとの反応物とは前記共合体の脂肪族マルコール、芳香族マルコール、環式マルコールなどのマルコールによるエステル化物を意味し、これらのマルコール中の脂肪族残基、芳香族残基、環式残基の炭素数は1～8である。

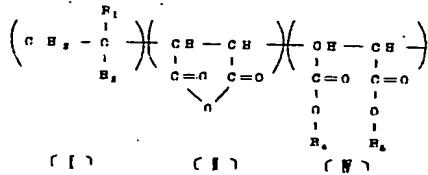
したがつて本発明に用いる共重合体または該共重合体とアルコールとの反応物は一般式



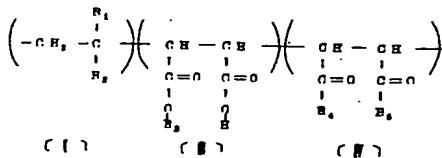
R₁、R₂は直またはアルキル基を示す



R_1 はアルキル基、その他の脂肪族残基、芳香族残基、あるいは環式残基を示す。



R_4 、 R_5 は日本またはアルキル基その他の脂肪族残基、芳香族残基、または環式残基を示す。



ンセニアあるいは有機アミン類などのアルカリ性物質を含有する水溶性に溶解して使用することが好ましい。

本発明におけるヨーオレフィン-無水マレイン酸共重合体にはこれと共に重合し他の共重合成分を付加することもできる。その他の共重合成分としては酢酸ビニルなどのビニルエステル、メチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル、塩化ビニルなどがあげられる。

本発明においては耐水性被覆力を付与するため、水溶性高分子を配合する。ここで水溶性高分子とは本発明において使用するヨーオレフィン-不飽和カルボン酸共重合体またはその他の高分子であり、たとえばポリビニルアルコール系樹脂、樹脂などである。このうちポリビニルアルコール系樹脂が効果的である。ポリビニルアルコール系樹脂とは部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、および水溶性の変性ポリビニルアルコール、たとえばアクリルアミド基を含むポリビニルアルコール、アクリルエス

テラカゼル。

これら共重合体は通常のジカル開始剤の存在下で適当な架橋を用いて重合され、組成分析の結果からは、2元重合体の場合、つまり「[1]-[1]」ではモル比が近接 1:1、「[1]-[2]」では 1:≤1 の組成比であり、無水マレイン酸の他にマレイン酸のアルキルエステルを加えた3元重合体の場合には「[1]」の組成比が 1/2 を占め、残りを「[2]」と「[3]」または「[1]」と「[2]」で分ち合う。

すなわち

「[1]:「[2]+[3]」および「[1]:「[2]+[3]」はほぼ 1:1 であることを認めている。

これらの共重合体の鎖長をさわ十尺度として、ジメチルホルムアミド中で 50°C で固定した極限粘度 η_{sp}/c を用いると「[1]」=0.10~0.5 程度特に 0.30~2 程度の大きさのものが望ましい。

「[1]」が 0.10 より小さくなると被覆力が小さくなりすぎ、5 以上のものは製造上に問題がある。この共重合体は、アルカリ水溶液に可溶なので、これを適当量の変性アルカリ、炭酸アルカリ、ア

ル基を含むポリビニルアルコール、アクリルアミド基を含むポリビニルアルコール、アクリル酸基を含むポリビニルアルコール（これらの変性ポリビニルアルコールの変性度は約 10 モル% 以下）などである。これらのポリビニルアルコール系樹脂は、重合度 100~5000、けん化度 7.0~100 モル% 程度のものであるが、とくに重合度 200~1700、ケン化度 8.5~9.0 モル% のものが望ましい。重合度が 100 より小さくなると被覆力が低下し、重合度が 5000 より大きくなると被覆樹脂の粘度が大きくなり過ぎ、作業性に問題がある。またケン化度が 7.0 モル% より小さくなると被覆力が低下し、さらに被覆樹脂の安定性が悪くなるので、好ましくない。ポリビニルアルコール系樹脂の添加量は、カルボキシル基含有量合計に対して 5~100 部が適適であり、とくに 5~30 部が望ましい。添加量が 5 部より少ないと被覆力の低下をまねき、100 部以上になると粘度が著しく増大して作業上好ましくない。

本発明において被力を耐水性被覆力を付与する

ために分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物を配合する。

エポキシ基を分子中に2個以上有する化合物としては部分的に水溶性のもの、あるいは本発明の被着剤組成物中で完全には相分離しないような水溶性エポキシ化合物が好ましい。たとえば次のような水溶性の大きいエポキシ化合物を用いる場合、被着剤はもつとも良好な耐水被着力を示す。すなわちジセリシンジグリシルエーテル、エチレンジオールジグリシルエーテル、ポリエチレンジオールジグリシルエーテル、グロセリントリジグリシルエーテル、ブロビレンジグリコールジグリシルエーテル、ポリブロビレンジグリコールジグリシルエーテルなどの多価アルコール類のジまたはトリジグリシルエーテル化合物、カルボキシル基を分子中に2個以上含む化合物のジグリシルエーテル化合物などがあげられる。ここでカルボキシル基を分子中に2個以上含む化合物としては本発明の被着剤組成物の構成成分のひとつである「カルボキシル基を含む化合物」を用いることも

できる。また本発明においてはエポキシ化合物として水に対する溶解性が低くても、本発明の被着剤組成物に均一に分散するようなものも使用できる。すなわちシクロヘキセンからのエポキシ樹脂、ビスフェノールAのジグリシルエーテル、脂環式エポキシ樹脂、ダイマー型グリシルエステル型エポキシ樹脂、含蜜露エポキシ樹脂、ポリブタジエン型エポキシ樹脂、エポキシアルキルエステルエポキシ樹脂、ウレタン型エポキシ樹脂、含金属エポキシ樹脂などをあげられる。

本発明においてはカルボキシル基を含む化合物とエポキシ化合物との反応を促進させるためにトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミン、キノリン、酢酸亜鉛のような触媒を用いてよい。

本発明においてはエポキシ基を2個以上含む水溶性の化合物のかわりにエビクロルヒドリン、とくにエビクロルヒドリンを使用してもよい。すなわちカルボキシル基を含む化合物と金属塩化合物または水酸化物の混合物の水溶液のpHをアルカリ性

にしたのち、エビクロルヒドリンを添加した組成物を被着剤として使用してもよい。

エポキシ基を2個以上含む「水溶性」の化合物とは必ずしも完全な水溶性のもののみを意味するのではなく、部分的に水溶性のもの、あるいは本発明の被着剤組成物中で相分離しないようなカエポキシ化合物をも意味する。

エポキシ化合物はカルボキシル基を有する化合物中のカルボキシル基に対してエポキシ基が0～100モル%、好ましくは5～10モル%になるように添加する。

本発明に用いるに好ましいラテックスは、ラテックスから水を除去したとき、柔軟な膜を形成する性質を有するものである。ラテックスを添加することにより、被着剤はきわめて大きい常温被着力および耐水被着力を示すようになる。

さらに、ラテックスの添加量を増加させるとしたがい、被着剤水溶液の粘度は低下するので、ラテックスは被着剤の粘度調節剤としても有効である。

本発明において水性ラテックスとは一般的天然

あるいは合成高分子の水性分散液を意味する。具体的にはステレン、ステレン系樹脂、ブタジエン、アクリロニトリル、クロロブレン、イソブレン、イソブタン、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、酢酸ビニル、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどをから選ばれた。またまたは共重合可能な2種以上の不饱和化合物からなる共重合体の分散液(たとえばステレン-ブタジエン共重合体ラテックス、ステレン-イソブレン共重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体ラテックス、ポリ酢酸ビニルラテックス、このうちアステレン-ブタジエン共重合体ラテックスが好ましい)、または天然ゴムラテックスなどである。さらに本発明で好ましくは上記ラテックスにカルボキシル基またはカルボン酸の塩を付与したラテックス、ヒドロキシル基を付与したラテックス、およびアミド基、アミノ基、カルボン酸基、イソシアネート基、エポキシ基およびそれらの塩などをから選ばれた少くとも1種の官能基を付与したラテックスは好ましい。このうちよくにカルボキシ

カルボン酸の塩を付与したラテックスが効果的である。ここでカルボキシル基またはカルボン酸の塩を付与したラテックスとはカルボキシル基またはカルボン酸の塩がラテックスを構成する重合体または界面活性剤の少くとも一方に含まれているものをいう。カルボキシル基を有する不飽和化合物としてはアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸半エステルなどの共重合可能な不飽和化合物をいい、前記不飽和化合物と共重合して用いられる。さらに疎水性物またはカルボキシル基を含む重合体のラテックスに堿基性物質を共存させることによって生成するカルボン酸の塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩など）を含むラテックスであつてもよい。しかし必ずしも重合体にカルボキシル基またはその塩が含まれていなくてもよく、重合の際使用する界面活性剤や安定剤のなかにカルボキシル基またはその塩を含ませることができ、例えばこの

ような界面活性剤としては脂肪酸のケン化物である各種石鹼がある。

ヒドロキシル基を付与したラテックスとはヒドロキシル基がラテックスを構成する重合体または界面活性剤の少くとも一万に含まれているものをいう。ヒドロキシル基を有する不飽和化合物としてはアリルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、多価アルコールのモノアクリルエーテル、ヨーメチロール化（メタ）アクリルアミドなどの共重合可能な化合物で前記不飽和化合物と共重合して用いられる。ヒドロキシル基を含む重合体のラテックスはさらに別の方法で製造されてもよい。たとえば疎水ビニルの重合体または疎水ビニルを一成分とする共重合体のラテックスに少量の堿基性物質を添加して、疎水ビニルを部分的に重合することによりヒドロキシル基を導入した重合体のラテックスであつてもよい。さらにラテックスを構成する重合体にヒドロキシル基は必ずしも含まれる必要はなく、重合の際使用

する界面活性剤や安定剤にヒドロキシル基が含まれてもよい。この界面活性剤としてはポリオキシエチレン、アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルエーテル、オキシエチレンオキシプロピレンプロックポリマーなどがある。

アミノ基、アミド基、スルホン酸基、エポキシ基およびそれらの塩などから選ばれた少くとも1種の官能基を付与したラテックスとは、これらの官能基がラテックスを構成する重合体または界面活性剤の少くとも一方に含まれているものをいう。アミノ基、アミド基、スルホン酸基、エポキシ基などの官能基を含む不飽和化合物例えばグリシル（メタ）アクリレート、アリルグリシルエーテル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルビリジン、セーブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、メタアクリルアミド、マレインアミド、などの共重合可能な化合物で前記不飽和化合物と共重合して用いられる。さらにこれらの官能基を含む重合体のラテックスに堿基性物質、酸性物質を共存させることによって

生成する塩（例えばアミンの堿酸塩など）を含むラテックスであつてもよい。しかし重合体にこれら官能基が必ずしも含まれなくてよく、その場合には重合の際使用する界面活性剤や安定剤のなかに官能基が含まれなければならない。このような活性剤にはポリアクリルアミド、アルキルアミン硫酸塩、セノブチルフェニルエーテル硫酸ソーダ塩、セノブチルジフェニル硫酸ソーダ塩、ジブチルフェニル硫酸ソーダ塩、セノブチルジフェニル硫酸ソーダ塩、ジブチルエニルフェノール硫酸ソーダ塩、アルキルアリルスルホン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ塩、ベッファイン硫酸ソーダ塩、ラウタリアルユール硫酸ソーダ塩、二級アルコール（C₁₁）硫酸ソーダ塩、オクチルアルコール硫酸ソーダ塩などがあり、アミド基、スルホン酸のソーダ塩、アミン塩などを分子中に含んでいる。

以上のラテックスの中で特に好ましくはカルボキシル基またはその塩を付与したラテックスである。カルボキシル基を有する有機酸の、ラテ

タス中の含有量は全固形分に対して0.1~3.0重量%好ましくは0.2~1.5重量%である。

これらのラテックスは通常の方法によりラジカル開始剤、界面活性剤、および調節剤を用いて水系で製造されるラテックスを使用できる。前記以外の界面活性剤として各種のアニオン性、非イオン性、カチオン性などの界面活性剤も使用できる。また保護コロイドとして前記水溶性高分子を乳化重合の前、重合の途中、あるいは重合の後に添加して水性ラテックスを製造してもよい。

本発明の水性ラテックスを用いる第1の理由はカルボキシル基を含む重合体との混合によって生成したフィルムの透湿性を向上させ接着した木材の常温接着力、耐水接着力を大きく増大させることにある。第2はラテックス中に、カルボキシル基またはその塩、あるいはヒドロキシル基、あるいはアミノ基、アミド基、スルホン酸基、イソシアネート基、エポキシ基を付与したラテックスを用いることによりこれらの官能基が接着剤組成物中の、イソシアネート基をすくなくとも2個有する

化合物と反応することにより水不溶性の三次元網目構造をつくり良好な耐水接着力を与えることがある。また第3は、作業性に支障を来たさない程度の粘度範囲で大きく固形濃度を上昇させることができ良好な施工性と、初期接着力が著しく大きな接着剤組成物となる点であり、本発明の水性ラテックスは不可欠のものである。水性ラテックスはカルボキシル基を含む重合体に対して樹脂固形分で500重量%以下、好ましくは20~200重量%である。

このような接着剤を木材用接着剤に用いる場合には、木粉、小麦粉、大豆グルー、ゼオライト、カゼインなどの充填剤を適当に加えて接着剤の粘度や固形分濃度を調節することも可能であり、これらの充填剤の使用によって本発明接着剤の効力を低下させるものではない。

接着剤組成物中の各成分の添加順序は、エポキシ化合物を除いて一定の規則はなく、全く自由に添加順序を選択でき、これにより粘度や接着力はほとんど影響を受けない。エポキシ化合物は可使

時間に対する影響から、なるべく接着剤組成物の使用直前に混合することが望ましい。

このようにして作つた接着剤組成物の特徴は、1.作業性に支障を来たさない程度の粘度範囲において非常に固形濃度を上昇させることができる。その結果、組成物がサスペンション系であることも加わつて初期接着力が著しく大きい接着剤組成物となる。現在使用されている接着剤は熱硬化型であるために常温付近における接着力は小さい。合板製造の接着工程において、カットアレスに撲入するときに必要な单板相互の接着力を得るために常温40分以上、とくに冬期においては10時間もの仮圧縮を必要としていることが合板生産の合理化を大きく妨げている。本接着剤組成物は初期接着力が極めて大きく、かつ気温の影響を受けにくいので、仮圧縮の時間は大巾に短縮が可能である。通常10分以下で十分であり単位時間あたりの生産は大巾に上昇する。2.カルボキシル基含有重合体の水への溶解に揮発性の塩基性生物質を用いる場合およびエポキシ化合物の代わりにエビ

クロルヒドリンを添加する場合を除いて、その他の場合には接着剤組成物は臭気、刺激臭がなく、従来の熱硬化型接着剤を使用した場合に比べて現場環境は著しく改善される。また、カットアレスにおいてもまた臭気や刺激性ガスの放散はない。3.本発明接着剤組成物の接着力は、カルボキシル基とエポキシ基との架橋反応にもとづいており、反応による副生物がないため接着力の経時劣化がほとんどなく、また耐水接着力が極めて良好である。4.接着剤の粘度が前述したように自由に変動でき、しかも重合度の大きい重合体の溶液であるため、フロー、コーナーやカーテン、コーナー等の施工場で敷布が可能である。5.3で述べた反応は室温でも進行するので、接着温度、時間が熱硬化型樹脂接着剤よりはるかにゆるやかな条件でも常温接着力および耐水接着力は十分大きく、カット・アレスのみでもカット・アレスの場合と同等の耐水接着力が得られる。6.接着力が木材の含水率によりほとんど影響されないため含水率の許容範囲がひろく、木材の乾燥工程が極めて柔

になる。

本発明の接着剤を使用する場合、従来の作業方法、条件等は一切変更する必要はない。通常の作業条件で多くの効果を期待できるので経済的な利点も大きい。さらに大きい利点は施工プロセスをより簡便プロセスを大巾に変えるとともに可能であり、合板製造プロセスの適応化、高効率化を実現できることである。

本発明の接着剤組成物は合板用、パーケイタルボード用、建具・家具、運動具その他の木工製品などの木材用接着剤としてとくに好適であるが、その他のたとえば段ボール、紙、布、研磨布、金属、陶磁器、無機板（たとえば鉱物質織維板（アスベスト、ロフクカルなど）、セメント系無機板（石綿スレート板、パルバーセメント板、コンクリート板など））プラスチックシート（たとえば塩ビタイル、アスファルトタイル）、ガラス板、木毛板などを接着する場合にも適用できる。さらに本発明の接着剤は前記接着剤のうち同一素材同士を接着する場合のみならず2種以上の素材を接

着する場合にも有効である。

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

イソブチレン-無水マレイン酸（モル比1:1）共重合体（重合度600）25gを水酸化ナトリウム7.8g、水50.5gを混合後、70°Cで加熱溶解させた。この溶液にメタビニルアルコール（ケン化度6.7モル、重合度500）の20重量%水溶液25g、充填剤として小麦粉40gを添加混合した。この調製した溶液へ使用直前（2時間前）に水溶性エポキシ樹脂（グリセオジグリシルエーテル、WPE:145）を5g添加して混合し、本発明の接着剤組成物を得た。この接着剤組成物をレッドラウン材単板に、32g/900cm²散布したのち、合板（0.75%×1.5%×0.75%）をつづつた。堆積時間20分、仮圧縮（コールド・プレス）10kg/dm²、10分間行なつた後、120°C、10kg/dm²のホット・プレスを60秒行なつた。JASに定められ

た方法で、作成した合板の常温接着力、温冷水浸漬試験による接着力（以下「温冷水接着力」と略称）、煮沸繰返し接着力を測定した。結果を第1表に示す。

第 1 表

測定項目	接着力 (kg/cm)		
	最大	最小	平均
常温接着力	23.2	20.6	21.5
温冷水接着力	14.7	12.8	13.6
煮沸繰返し接着力	10.4	8.2	9.3

また本発明の接着剤では冷圧接の単板はくりは全くなく、初期接着力もすぐれていた。

実施例 2

イソブチレン-無水マレイン酸（モル比1:1）共重合体（重合度600）25gを水酸化ナトリウム10.4g、水48.1gと混合した後70°Cで加熱溶解させた。この溶液へメタビニルアルコール（ケン化度9.8%、重合度500）の20重量%水溶液62.5g、充填剤としてゼオライト80g、ステレン-ブタジエン共重合体エマルジョン（ポリマー組成：ステ

レン55%、テメジエン43%、アクリル酸2%、既録出分51.6）150g、水52gを順次、添加して充分混合した。この混合液へ水溶性エポキシ樹脂（グリセオジグリシルエーテル、WPE:145）を7.5g添加、混合して接着剤組成物を得た。

実施例1と同様にして合板を作成し、接着力を測定した。結果を第2表に示す。

第 2 表

測定項目	接着力 (kg/cm)		
	最大	最小	平均
常温接着力	23.1	20.6	21.4
温冷水接着力	16.7	13.5	15.1
煮沸繰返し接着力	12.8	11.3	11.9

実施例 3

イソブチレン47%、1-ブテン21%、2-ブテン1.6%、ブロム14%、その他1%の組成よりなる混合物（イターンB-Bと称する）と無水マレイン酸との共重合体（ブテン:無水マレイン酸=1:1（モル比）、分子量84000）25gとアンモニア水

(25%水溶液) 15.2g、水 45.1g を混合して80°Cで加熱溶解し均一な溶液を作成した。この溶液にメタビニルアルコール(ケン化度88%、重合度500)の20wt%水溶液50g、光硬化剤として小麦粉50g、エナレン-1-フェニルビニル共重合体エマルジョン(脱ケラレ製、乾燥固形分50%)60gを混合して後、水溶性エポキシ樹脂(エナレンギヨウジグリソジルエーテル、VPI-148)6gを添加混合して本発明の接着剤組成物を得た。この接着剤を用いて、つき板化粧合板を製造した。台板は12mm JAS-1 硬合板(含水率8%)を用い、化粧单板はケヤキ(0.3mm、含水率67%)を用いた。面布量10g/900cm²、堆積時間15分、熱圧(ホット・プレス)は120°C、8kg/cm²で60秒で行なつた。

作成した化粧合板を「特殊合板JAS-2 硬化せきはくり試験」を行い接着力をみたところ、はくりは全くみられなかつた。

また「特殊合板JAS 平面引張試験」を行なつた結果常温平面引張強度は27.3kg/cm²、温冷水-平面

特開昭49- 93446(9)

引張強度は22.8kg/cm²、「特殊合板JAS 硬化せきはくり試験」では6サイクルで表面われ、ふくれ、しづなどは生じなかつた。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 井垣士本多堅

4.添付書類の目録

- (1) 副木 1通
- (2) 明細書 1通
- (3) 委任状 1通

5.前記以外の発明者

クラレ シサカズ
倉敷市酒蔵1625
サイトウ
井垣弘年

クラレ シサカズ
倉敷市酒蔵1625
シナズキヒロト
井垣弘年

手続補正書(自外)

昭和48年3月22日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1.事件の表示

特開昭47-110045号

2.発明の名称

水性接着剤組成物

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人
倉敷市酒蔵1621番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙石 義

4.代理人

大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル
株式会社 クラレ 内
電話大阪 06(346) 1351 (代表)
(6747) 井垣士本多堅

5.補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の部

4. 税正の内容

特開昭49- 93446(10)

- (1) 明細書第10頁4行目から5行目の「シクロ基」を削除する。
- (2) 同第18頁19行目から20行目の「ラテックスは好ましい。」を「ラテックスが好ましい。」と訂正する。
- (3) 同第22頁6行目の「ポリラクリルアミド」を「ポリアクリルアミド」と訂正する。
- (4) 同第22頁7行目から8行目の「硫酸ソーダ等、」を「硫酸ソーダ等、」と訂正する。
- (5) 同第23頁20行目の「イソシアネート等」を「エボキシ基」と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.